

**WEST**

Generate Collection

Print

L9: Entry 56 of 57

File: DWPI

Aug 13, 1986

DERWENT-ACC-NO: 1986-254447  
DERWENT-WEEK: 198639  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording member - has protective layer contg. oxide(s) of silicon, niobium, zirconium, tantalum molybdenum, germanium, titanium, cerium, aluminium or yttrium

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

CODE

MATU

PRIORITY-DATA: 1985JP-0021240 (February 6, 1985)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 61180945 A	August 13, 1986		007	

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 61180945A	February 6, 1985	1985JP-0021240	

INT-CL (IPC): B41M 5/26; G11B 7/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61180945A

## BASIC-ABSTRACT:

The member has a protecting layer covering an optical recording thin layer. The protecting layer consists of an oxide or complex oxides selected from SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

USE/ADVANTAGE - The member is used in an optical disc memory. The protecting layer increases the heat resistance of the member.

In an example, the base (4) consists of polymethacrylate. The SiO<sub>2</sub> layer (1) including Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is formed by sputtering on the base at sputtering pressure of 3 X power minus 3 Torr. The recording thin layer (2) of tellurium and tellurium oxide is formed on the SiO<sub>2</sub> protecting layer (1). Then the protecting layer (3) consisting SiO<sub>2</sub> including Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is formed on the recording thin layer. Then the protecting layer (5) is formed on the protecting layer (3).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEMBER PROTECT LAYER CONTAIN OXIDE SILICON NIOBIUM  
ZIRCONIUM TANTALUM MOLYBDENUM GERMANIUM TITANIUM CERIUM ALUMINIUM YTTRIUM

DERWENT-CLASS: A89 G06 P75 T03 W04

CPI-CODES: A12-L03C; G06-A08; G06-C06; G06-D07; G06-F04;

EPI-CODES: T03-B01; T03-N01; W04-C01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1511S; 1521S ; 1544S ; 1694S ; 1924S ; 1966S

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0500 2482 2499 2851

Multipunch Codes: 014 04- 074 077 081 466 472 649 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-109624

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-190329

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭61-180945

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月13日

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26B-8421-5D  
7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光学記録部材

⑮ 特 願 昭60-21240

⑯ 出 願 昭60(1985)2月6日

⑰ 発 明 者 高 尾 正 敏 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑱ 発 明 者 二 宮 義 人 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

光学記録部材

## 2、特許請求の範囲

光照射によって昇温し、その光学定数に変化する薄膜記録層の両側に保護層を設けたことを特徴とする光学記録部材であって、両側の前記保護層が同種の組成物で、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素、五酸化ニオブ、二酸化ジルコニウム、五酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化アルミニウム、二酸化ゲルマニウム、二酸化チタン、酸化イットリウム、酸化セリウムより選ばれる二種以上の酸化物の混合物、あるいは複酸化物であることを特徴とする光学記録部材。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は光、熱等を用いて高速かつ高密度に光学的な情報を記録、再生、消去できる光学記録部材に関するものである。

従来の技術

消去可能で繰り返し記録再生可能な非破壊型の光学部材、例えば、光学式ディスクメモリーにおいて、基板を熱から保護するためには、酸化物等の耐熱層を設けている(特願昭59-113301号公報)。耐熱層に要求される性質としては、(1)使用波長領域で、透明であること。(2)融点が高いこと。(3)クラックが生じないことなどである。これらを満たす材料として、従来は二酸化ゲルマニウムや二酸化ケイ素などの酸化物が用いられている。

## 発明が解決しようとする問題点

このような、二酸化ゲルマニウムや、二酸化ケイ素の材料はそれぞれ一長一短である。二酸化ゲルマニウムの特長は、屈折率が基板となるプラスチックよりも大きく、記録材料よりも小さくなることである。こうすることにより、膜厚を最適化して全反射率を低下させることが可能である。

また二酸化ケイ素の特長は融点が高いことである。融点が高ければ、それだけ記録層と保護層との間で原子の相互拡散が少なくなり、寿命が永くなる。

しかし、二酸化ゲルマニウムも二酸化ケイ素も良いところばかりではなく、二酸化ゲルマニウムの場合、融点が $1000^{\circ}\text{C}$ 付近で比較的低いことや、二酸化ケイ素の場合屈折率が基板材料と同程度か僅かに大きい程度で屈折率が満足な値にならない。従って前述の条件を満たす材料を選ぶのは困難であったが、本発明者らは種々検討したところ、条件を満足する材料を見出した。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は上記問題点を解決するために、記録層の両側に設ける保護層に、複合酸化物を用いるものである。

#### 作用

本発明は上記の構成により、記録層を安定化することにより、記録・消去のサイクルに対して信頼性を高め、更には信号の対ノイズ比をも高める。

#### 実施例

第1図は本発明の構成による光学記録部材の構造の断面図の概略である。記録層としては、テルルと酸化テルルを主とするような、熱による構造

化ジルコニウム、五酸化タンタル、酸化モリブデンなどを選んだ。これらの材料は誘電率が二酸化ケイ素より大きく、屈折率の制御に適しており、酸化モリブデンを除いては融点も高く、目的に合っているからである。

#### 実施例1

基板としてポリメタクリルアクリレート(PMMA)を用い、その上にスパッタリング法で五酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )を含む二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )の薄膜を作成した。作成条件を以下に示す。

基 板 PMMA

スパッタ時圧力  $3 \times 10^{-3}$  Torr 分圧(10%酸素/  
90%アルゴン)

堆積速度  $0.1 + 1$ メートル/秒

陰極ターゲット 透明石英ターゲット上に酸化ニオブ焼結体を置いた複合ターゲット

到達真空度  $2 \times 10^{-4}$  Torr

電 極 マグネトロン構成、直径150mm

基板支持 水冷銅板

得られた薄膜の膜厚と相対的な反射率の変化を第

変化を用いるものでも良いし、あるいは希土類コバルト合金の非晶質相を用いる光熱磁気記録用材料でも良い。

第1図中1は保護層であり、2が記録層であり、光または熱により何らかの変化をして情報の記録を行う。3も保護層で4および5は基板および保護用の部材である。例えばテルルと酸化テルルを主とするような光記録部材においては、光照射による温度上昇が数 $100^{\circ}\text{C}$ 以上になるので、保護層の耐熱性が特に重要である。酸化ゲルマニウムや二酸化ケイ素に替わるものとして、本発明者らは、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )基の複合酸化物に第1番目に注目した。理由は二酸化ケイ素が多いと、 $\text{SiO}_2$ による非晶質化で、結晶粒の発生が阻止され、薄膜にクラックが入らないと考えられ、ノイズを低減させることができるからである。しかも $\text{SiO}_2$ だけでは屈折率が大きくならないが、適当な他の材料を添加すると、屈折率を制御することが可能である。

添加する酸化物としては、五酸化ニオブ、二酸

2図に示す。第2図にはターゲット上での $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と $\text{SiO}_2$ 比と、化学分析による $\text{SiO}_2$ の含有量および、それによる反射率の相対的な変化 $| \Delta R |$ が示されている。

$\text{SiO}_2$ が0mol%すなわち $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 単体の場合、基板の屈折率 $n_s$ と得られた $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 薄膜 $n_f$ の差 $\Delta n = | n_f - n_s |$ が大きいので反射率変化も大きくなる。また $n_f$ が本質的に大きいため、干渉効果による反射率変化が最大となる膜厚 $d_f$ (矢印で示す)も小さくなる。すなわち波長 $\lambda$ と屈折率 $n_f$ および膜厚 $d_f$ の間には次の関係がある(1次の項)

$$d_f = \frac{\lambda}{4 n_f}$$

従って屈折率が大きければ膜厚 $d_f$ が薄くなり、薄膜作成条件としては有利である。図からわかるように $\text{SiO}_2$ の含有量が増えるに従って $d_f$ が大きくなり、また変化量も小さくなっている。しかし、 $\text{SiO}_2$ が増えるにつれて、薄膜の安定性は増大しクラックが入りにくくなる。膜の強度が増加

するのは第3図に示すのは、 $\text{SiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  混合薄膜上にテルル、酸化テルルを生成成分とする記録膜を形成したあと更に上側に  $\text{SiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  の同一組成の上側コーティング層を形成し、記録・消去を繰り返した場合の全反射率の変化である。図中、黒化としてあるのが、消去状態、白化とあるのが記録状態である。 $\text{SiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  の複合物を薄膜を下地および上側コーティング層として、記録膜を作成した場合、記録・消去の繰返しに対して  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  単独の場合にくらべて、 $\text{SiO}_2$  の含有量が多くなるにつれて繰返し回数に対して安定になる。これは、高温を経過する回数が多くなるにつれて、下地と記録膜の熱履歴が多くなり、界面での原子拡散が激化するが、下地層の耐熱性が良い程繰返し耐久性が良いためである。第4図に  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  系の相図を示す。これよりわかることは  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の融点が  $1479^\circ$  と  $\text{GeO}_2$  の  $1120^\circ\text{C}$  に比べて高く、また  $\text{SiO}_2$  とは基本的に共晶を作り、固溶体は作らない。しかしスパッタリングで薄膜を作成した場合気相より急冷す

ることになるのでバルクでは固溶しなくても、強制的に混ぜることが可能である。その結果として屈折率を制御することができる。

記録・消去の繰返し実験では融点が高い  $\text{SiO}_2$  が多い組成を有する下地層を用いた場合、安定で多数回の繰返しに耐えることがわかった。

#### 実施例2

基板としてポリメタクリルアクリレート(PMMA)を用い、その上にスパッタリング法で、二酸化ケイ素を主成分とし、添加物として  $\text{ZrO}_2$  を混合した薄膜を作成した。

作成条件を以下に示す。

基 板	P M M A
スパッタ時圧力	$3 \times 10^{-3}$ Torr
	分圧(10%酸素/90%アルゴン)
堆積速度	0.1 + 1メートル/秒
陰極ターゲット	透明石英ターゲット上に酸化ジルコニウム焼結体を置くか、 $\text{ZrSiO}_4$ 焼結体上に $\text{SiO}_2$ 板を置く。

#### 基板支持 水冷銅板

$\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$  系の相図を第5図に示す。 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$  系の特長は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  が1対1のところに複酸化物の  $\text{ZrSiO}_4$  (ジルコン) が生じることである。この組成は  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  系とくらべて安定であり、 $\text{ZrSiO}_4$  は結晶質としても存在するが、不純物などにより非晶化しやすいのが特長である。

第5図に示される如く、低温の熱平衡相では  $\text{ZrSiO}_4$  が相図全領域に存在するが、 $\text{SiO}_2$  (低温型石英) が多い  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  が1:1の  $\text{ZrSiO}_4$  組成より  $\text{SiO}_2$  が多い組成の方が薄膜の安定性は良好である。また、更に  $\text{SiO}_2$  成分は非晶質を安定化させるので、信号の低ノイズ化のためにも、化学量論的な  $\text{ZrSiO}_4$  組成より  $\text{SiO}_2$  が多い組成にずれているのが有利である。

第6図に  $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  系の薄膜の屈折率(波長800nm付近)の組成依存性を示す。 $\text{ZrO}_2$  に  $\text{SiO}_2$  を加えていくにつれて、単調に屈折率が減少する。

また第7図に同じ系の下地膜とオーバーコート層を設けた第1図に示す構造を有する、光学ディスクを作成したものの、C/N比(搬送波/ノイズ比)を示す。記録膜の組成は実施例①で用いたものとほぼ同じである。第7図に示されるようにC/N比は  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  の比に大きく依存する。 $\text{ZrO}_2$  が多い領域ではC/N比が50dB以下と小さくなっているが、これは  $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  の混合膜が、 $\text{ZrO}_2$  が多いところで結晶性が大きく、膜中に多結晶化することにより粒界が発生することと、クラックが入りやすいことによると思われる。すなわち、粒界やクラックにより、記録・再生を行うレーザー光が散乱され、そのためにノイズが増加するためである。一方  $\text{SiO}_2$  が多い組成では屈折率が低下するために、反射率が大きくなり、従って反射光中のノイズ成分の絶対値も大きくなる。

化学量論的な  $\text{ZrSiO}_4$  近傍でC/N比が大きくなっているのは、 $\text{ZrSiO}_4$  の屈折率は  $\text{ZrO}_2$  よりも小さいものの  $\text{SiO}_2$  より大きく、しかも非

品性があるため、粒界が発生せず薄膜が光学的にきれいな状態にあるためである。

#### 実施例3

実施例①および②と同様な方法で $ZrO_2-Nb_2O_5-SiO_2$ の三元よりなる、耐熱下地およびオーバーコート層を作成した。作成条件は前例とほぼ同じであるが、陰極ターゲットは透明石英板上に $ZrO_2$ と $Nb_2O_5$ の焼結体を置くことにより形成した。

第8図に、作成した保護膜の屈折率を示す。薄膜でしかも気相から急冷されているので、比較的なめらかな変化となっている。たとえば $ZrSiO_4$ と $Nb_2O_5$ を結ぶ線上でみると、 $ZrSiO_4$ に $Nb_2O_5$ を加えていくと屈折率が上昇する。第9図に同じ系の薄膜で保護層を作成した場合の記録再生時のC/N比を示す。 $Nb_2O_5$ を $ZrO_2-SiO_2$ の系に加えることによりC/Nが高い領域が拡大する。これは $Nb_2O_5$ の添加による屈折率の増加に起因する。

記録・消去の繰り返し試験の結果も十分満足で

きる結果が得られている。

#### 実施例4

実施例①および②と同様な方法で $SiO_2-Ta_2O_5$ 系保護膜を作成した。作成条件はほぼ同じで透明石英板上に $Ta_2O_5$ の焼結体を置いた。第10図に $SiO_2-Ta_2O_5$ 系の相図を示す。この系は $ZrO_2-SiO_2$ 系のように複酸化物を作らないし、また $Ta_2O_5$ が非晶化が難しいため、あまり、 $Ta_2O_5$ が多い領域は、 $Nb_2O_5-SiO_2$ 系で $Nb_2O_5$ が多い領域と同じように、粒界が発生し、またクラックが入りやすいのでC/N比が悪くなる。その様子第11図に示す。

#### 実施例5

基板としてPMM Aを用い、その上にスパッタリング法で、実施例③に示した組成すなわち $ZrO_2-SiO_2-Nb_2O_5$ 系の下地保護層を作成した。

記録膜は $CoFeTbGd$ 系の光磁気記録材料である。記録膜を形成後更にオーバーコート層も同じ組成の薄膜とした。本組成の薄膜が特に光磁気記録部材に有効なのは、非晶化した薄膜を用いるこ

とにより、光学定数、特に屈折率の異方性を非常に小さくすることができ、カー回転角への複屈折の影響を減ずることができる。また希土類を含む薄膜は水分に弱く、すぐに酸化されて劣化するが、本発明による保護膜は水に対するいわゆるパッシベーション膜ともなり、信頼性の改善にも寄与している。結果を第1表に示す。

以下余白

第1表 光磁気記録材料と保護層

保護膜組成 mol%	C/N比 (dB)	50°C90% (相対温度)でC/N比が3dB低下する白数 (日)	下地層の膜厚 (Å)
$SiO_2$	49	30	1500
$[(ZrO_2)_{40}(SiO_2)_{40}]_{90}(Nb_2O_5)_{10}$	55	50	800
$(ZrSiO_4)_{85}(Nb_2O_5)_{15}$	54	50	1000
$(SiO_2)_{80}(ZrO_2)_{20}$	53	40	1200
$[(ZrO_2)_{30}(SiO_2)_{70}]_{50}(Nb_2O_5)_{50}$	50	40	1000

(注) \* 基板はガラスで、オーバーコートの上には何もつけない場合  
保護膜の膜厚は下地が8000~16000Å、オーバーコート層が16000Åである。

以上のように二酸化ケイ素基に、五酸化ニオブ、二酸化ジルコニウム、五酸化タンタルを加えると、良好な保護膜が形成されることがわかったが、本発明者らは更に  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  系、 $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  系、 $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系、 $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  系、 $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  系等の保護薄膜を作成した。これらの系でも、実施例①、②、③、④の場合よりは効果が小さいものの、C/N比の増加および記録・消去の繰り返し耐久性の増加の効果は認められた。

#### 発明の効果

以上に述べたように、光学記録部材の記録層の両側に、二酸化ケイ素、五酸化ニオブ、二酸化ジルコニウム、五酸化タンタル等を含む酸化物の複合体、または複酸化物よりなる保護層を形成することにより、記録・再生のC/N比の改善および、記録再生繰り返し耐久性の改善がみられた。

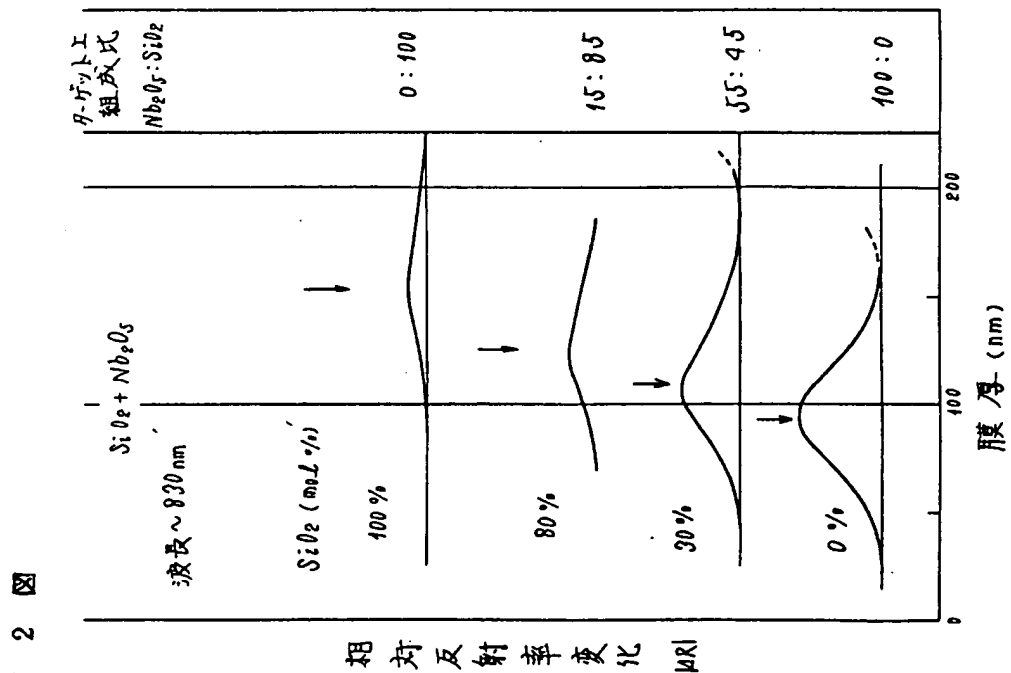
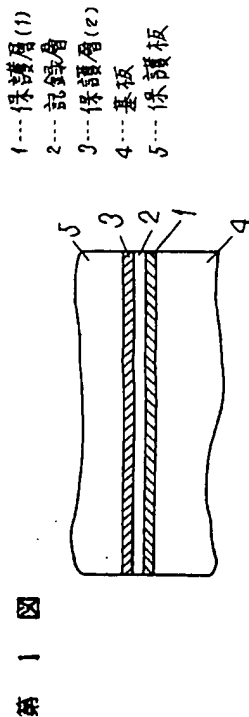
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の構成を示す光学記録部材の断

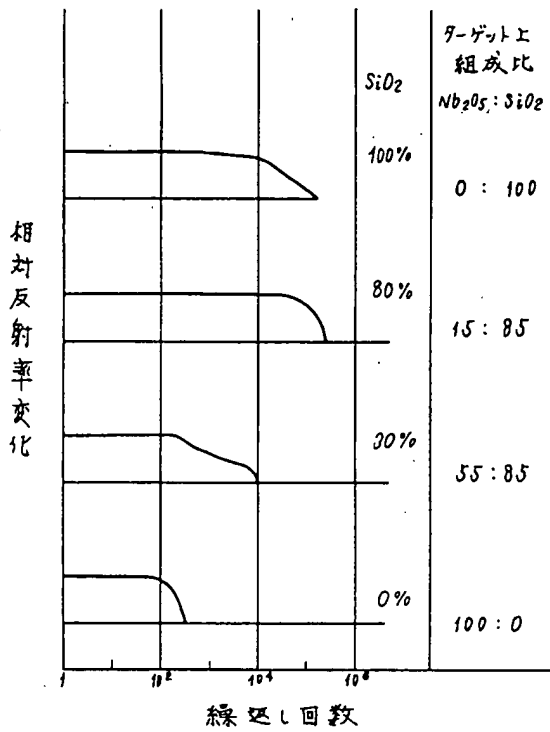
面構造の概略を示す図、第2図は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  混合保護膜と膜厚と相対反射率の関係を  $\text{SiO}_2$  の濃度に対してプロットした図、第3図は第2図の膜の記録・消去の繰り返し回数耐久性を示している図、第4図は  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  系の相図、第5図は  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  系の相図、第6図は  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  系薄膜の屈折率の変化を示す図、第7図は同じ系の薄膜を保護膜とした時のC/N比の組成依存性を示す図、第8図は  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系薄膜の屈折率を示す図、第9図は同じ系の保護薄膜を設けた場合のC/N比の組成依存性を示す図、第10図は  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  系の相図、第11図は同じ系の保護薄膜を設けた場合のC/N比の変化を示す図である。

1……保護層、2……記録層、3……保護層、4……基板、5……保護板。

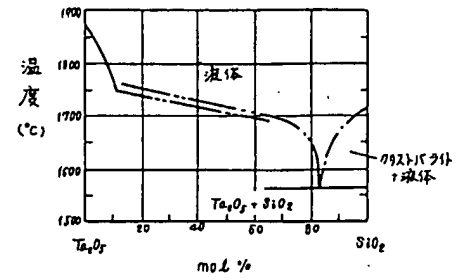
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名



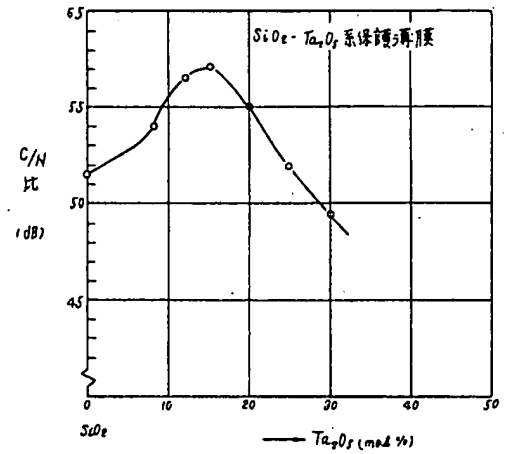
第 3 図



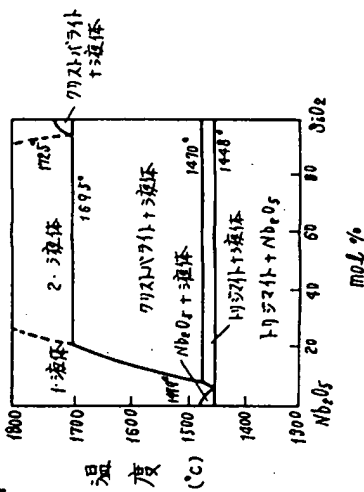
第 10 図



第 11 図

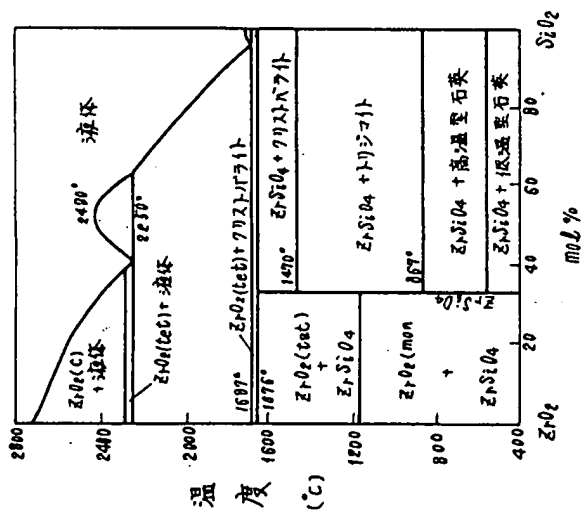


第 4 図



(\*) クリスタリナイト  $SiO_2$  の高温相  
トリジナイト  $SiO_2$  の高温相

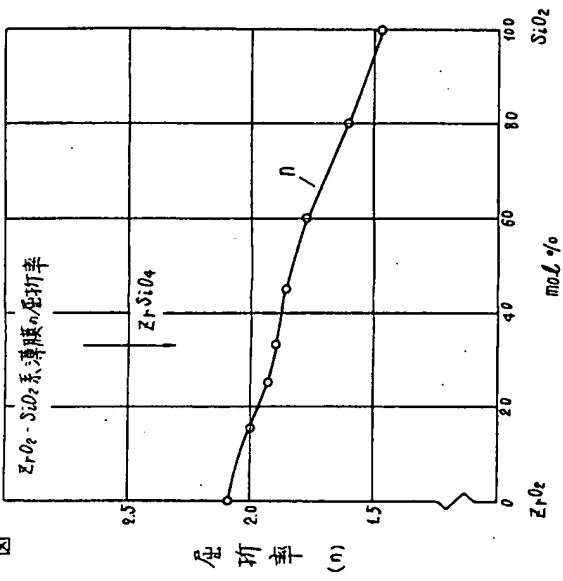
第 5 図



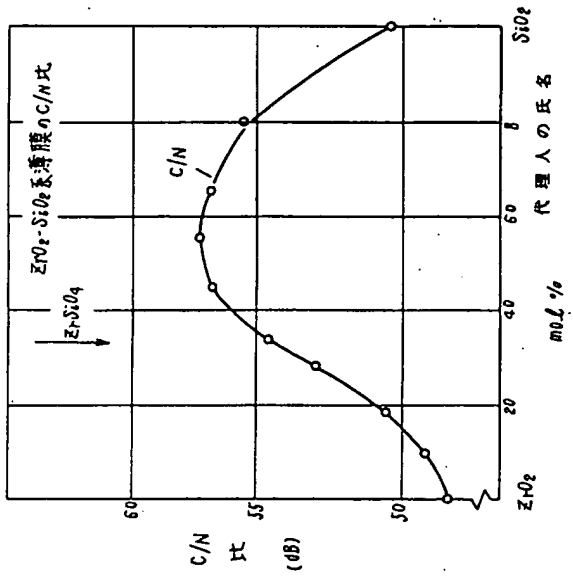
(\*) tet : 正方晶系  
c : 立方晶系  
mon : 単斜晶系



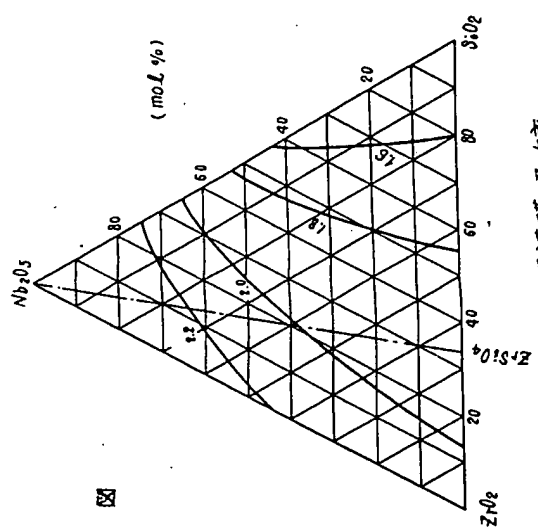
第 6 図



第 7 図

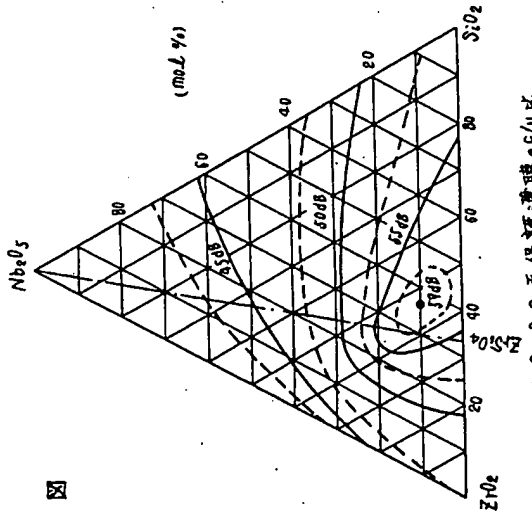


第 8 図



$\text{ZrO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ 系保護膜の屈折率

第 9 図



$\text{ZrO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ 系保護膜のC/N比